

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



|   |   |   |
|---|---|---|
| (51) 国際特許分類6<br>B05D 1/36, 7/24   | A1  | (11) 国際公開番号<br>WO99/12660<br><br>(43) 国際公開日<br>1999年3月18日(18.03.99) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP98/04099<br><br>(22) 国際出願日<br>1998年9月11日(11.09.98)<br><br>(30) 優先権データ<br>特願平9/246581 1997年9月11日(11.09.97) JP<br><br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>関西ペイント株式会社<br>(KANSAI PAINT CO., LTD.)[JP/JP]<br>〒661-8555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP)<br>(72) 発明者; および<br>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>横山哲也(YOKOYAMA, Tetsuya)[JP/JP]<br>矢和田武史(YAWATA, Takeshi)[JP/JP]<br>富崎靖洋(TOMISAKI, Yasuhiro)[JP/JP]<br>〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4-13-12 Kanagawa, (JP)<br>加佐利章(KASARI, Akira)[JP/JP]<br>〒259-1212 神奈川県平塚市岡崎3269-46 Kanagawa, (JP)  | 平木忠義(HIRAKI, Tadayoshi)[JP/JP]<br>〒256-0803 神奈川県小田原市中村原240-20 Kanagawa, (JP)<br>(74) 代理人<br>弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.)<br>〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号<br>日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)<br><br>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (DE, GB).<br><br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |   |
| (54)Title: METHOD OF FORMING MULTILAYERED COATING FILM<br><br>(54)発明の名称 複層塗膜形成方法<br><br>(57) Abstract<br>A method of forming a multilayered coating film by applying a cationic electrodeposition coating material containing a blocked polyisocyanate compound as a cross-linking agent, applying a water-based intercoating material containing a blocked polyisocyanate compound as a cross-linking agent on the electrodeposited coating film to form an intercoating film without curing the electrodeposited coating film, and heating the two coating films to simultaneously cure both, characterized by regulating the coating materials so that the cross-linking curing reaction of the electrodeposited coating film begins earlier than that of the intercoating film. This method can give a multilayered coating film improved in finish appearance (smoothness, gloss, etc.), interlaminar adhesion between the coating films, etc. |   |   |

## (57)要約

ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するカチオン電着塗料を塗装し、形成される電着塗膜を硬化させることなく、該電着塗膜上にブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤とする水性中塗り塗料を塗装して中塗り塗膜を形成し、ついで加熱して両塗膜を一緒に硬化させて複層塗膜を形成する方法であって、該電着塗膜の架橋硬化反応が該中塗り塗膜の架橋硬化反応より早く開始するように調整してなることを特徴とする複層塗膜形成法を開示する。本方法によれば、複層塗膜の仕上がり外観（平滑性ツヤ感など）や両塗膜の層間付着性などを改良することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|    |              |    |           |    |          |    |            |
|----|--------------|----|-----------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア        | FI | フィンランド    | LK | スリ・ランカ   | SI | スロヴェニア     |
| AM | アルメニア        | FR | フランス      | LR | リベリア     | SK | スロヴァキア     |
| AT | オーストリア       | CA | カナダ       | LS | レソト      | SL | シエラ・レオネ    |
| AU | オーストラリア      | CB | 英国        | LT | リトアニア    | SN | セネガル       |
| AZ | アゼルバイジャン     | CD | コンゴ       | LU | ルクセンブルグ  | SZ | スワジランド     |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | CE | グルジア      | LV | ラトヴィア    | TD | チャード       |
| BB | バルバドス        | CH | スイス       | MC | モナコ      | TG | トーゴ        |
| BE | ベルギー         | CM | カメルーン     | MD | モルドヴァ    | TJ | タジキスタン     |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GN | ギニア       | MG | マダガスカル   | TM | トルクメニスタン   |
| BO | ボリビア         | GW | ギニア・ビサウ   | MK | マケドニア    | TR | トルコ        |
| BR | ブラジル         | GR | ギリシャ      |    | 共和国      | TT | トリニダード・トバゴ |
| BS | バハマ          | HR | クロアチア     | ML | マリ       | UA | ウクライナ      |
| BY | ベラルーシ        | HU | ハンガリー     | MN | モンゴル     | UG | ウガンダ       |
| CA | カナダ          | ID | インドネシア    | MR | モーリタニア   | US | 米国         |
| CF | 中央アフリカ       | IE | アイルランド    | MW | マラウイ     | UZ | ウズベキスタン    |
| CG | コンゴ          | IL | イスラエル     | MX | メキシコ     | VN | ヴェトナム      |
| CH | スイス          | IN | インド       | NE | ニジェール    | YU | ユーゴスラビア    |
| CI | コートジボワール     | IS | アイスランド    | NL | オランダ     | ZW | ジンバブエ      |
| CM | カメルーン        | IT | イタリア      | NO | ノルウェー    |    |            |
| CN | 中国           | JP | 日本        | NZ | ニュージーランド |    |            |
| CU | キューバ         | KE | ケニア       | PL | ポーランド    |    |            |
| CY | キプロス         | KG | キルギスタン    | PT | ポルトガル    |    |            |
| CZ | チェコ          | KP | 北朝鮮       | RO | ルーマニア    |    |            |
| DE | ドイツ          | KR | 韓国        | RU | ロシア      |    |            |
| DK | デンマーク        | KZ | カザフスタン    | SD | スーダン     |    |            |
| EE | エストニア        | LC | セントルシア    | SE | スウェーデン   |    |            |
| ES | スペイン         | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール   |    |            |

## 明 細 書

## 複層塗膜形成方法

## 技術分野

- 5 本発明は、カチオン電着塗料および水性中塗り塗料をウェットオンウェットで塗装し、ついで加熱して両塗膜を一緒に架橋硬化せしめることにより複層塗膜を形成する方法において、形成される複層塗膜の仕上がり外観（平滑性、ツヤ感など）や両塗膜の層間付着性などを改良することに関する。

## 背景技術

- 10 これまで、自動車外板などに、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤とするカチオン電着塗料、およびポリエステル樹脂とアミノ樹脂などを含有する水性中塗り塗料をウェットオンウェットで塗装し、ついで加熱してこの両塗膜を一緒に硬化せしめて複層塗膜を形成することはすでに知られている。
- 15 しかしながら、この複層塗膜は、平滑性、ツヤ感などの仕上がり外観が十分でなく、この欠点は上塗り塗料を塗装しても解消させることは困難であった。しかも、走行中に跳ね上げられた小石などがあたると、該両塗膜の層間でチップング剥がれ（ピーリング）が生じやすいという課題を有している。
- 20 本発明の目的は、カチオン電着塗膜および水性中塗り塗膜からなる複層塗膜における上記の如き課題を解決し、仕上がり外観や層間付着性などのすぐれた複層塗膜の形成方法を提供することである。今回、この目的は、カチオン電着塗料および水性中塗り塗料の両塗料の架橋剤としてブロックポリイソシアネート化合物を使用し、かつ電着塗膜の架橋硬化

反応が中塗り塗膜より早く開始するように調整してなることにより達成することができ、その結果、複層塗膜の仕上がり外観（平滑性、ツヤ感など）や両塗膜の層間付着性などが改良されることを見出し、本発明を完成した。

## 5 発明の開示

本発明は、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するカチオン電着塗料（A）を塗装し、形成される電着塗膜を硬化させることなく、該電着塗膜上にブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有する水性中塗り塗料（B）を塗装して中塗り塗膜を形成し、  
10 ついで加熱して両塗膜と一緒に硬化させて複層塗膜を形成する方法であって、該電着塗膜の架橋硬化反応が該中塗り塗膜の架橋硬化反応より早く開始するように調整してなることを特徴とする複層塗膜形成法に関する。

本明細書において、カチオン電着塗料（A）および水性中塗り塗料（B）の塗膜の架橋硬化開始時期の測定は、振子式粘弾性測定器（東洋ボール  
15 ドウイン製、レオバイブロンDDV-OPA型）を用いて行われる。具体的には、重量22g、慣性モーメント850g・cm<sup>2</sup>の振子を使用し、膜厚が硬化後に30μmになるように鋼板に塗装した未硬化塗膜上にこの振子を載せ、振子を振動させながら、該塗膜を架橋硬化させるための所定の温度（例えば140～180℃）で加熱して、振子の対数減  
20 衰率の値が上昇を始める時を「架橋硬化開始時期」とする。そして、加熱を開始してから架橋硬化開始時期までに要した時間を「硬化開始時間」とし、それが短い方が「架橋硬化反応が早く開始する」ことを意味する。両塗膜の架橋硬化開始時期の比較は、同じ温度で測定した結果に基づいて行う。

## 発明の実施の形態

以下、本発明の複層塗膜形成法についてさらに詳細に説明する。

カチオン電着塗料 (A) :

本発明の方法で使用されるカチオン電着塗料 (A) は、ブロックポリ  
5 イソシアネート化合物を架橋剤として含有するものであり、好適には、  
水酸基およびカチオン性基を有する基体樹脂 (A-1) とブロックポリ  
イソシアネート化合物 (A-2) とを含有するカチオン電着塗料である。

基体樹脂 (A-1) において、水酸基はブロックポリイソシアネート  
化合物との架橋反応に関与し、カチオン性基は安定な水分散液を形成さ  
10 せるために寄与するものであって、基体樹脂 (A-1) として、例えば  
つぎのものが挙げられる。

- (i) ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤との反応生成物。
- (ii) ポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合物 (米国特許第 2 4  
5 0 9 4 0 号明細書参照) を酸でプロトン化したもの。
- 15 (iii) ポリイソシアネート化合物及びポリオールとモノ又はポリア  
ミンとの重付加物を酸でプロトン化したもの。
- (iv) 水酸基及びアミノ基含有アクリル系またはビニル系モノマー  
の共重合体を酸でプロトン化したもの (特公昭 4 5 - 1 2 3 9 5 号公報、  
特公昭 4 5 - 1 2 3 9 6 号公報参照)。
- 20 (v) ポリカルボン酸樹脂とアルキレンイミンとの付加物を酸でプ  
ロトン化したもの (米国特許第 3 4 0 3 0 8 8 号明細書参照)。

これらのカチオン性樹脂の具体例及び製造方法については、例えば、  
特公昭 4 5 - 1 2 3 9 5 号公報、特公昭 4 5 - 1 2 3 9 6 号公報、特公  
昭 4 9 - 2 3 0 8 7 号公報、米国特許第 2, 4 5 0, 9 4 0 号明細書、

米国特許第 3, 403, 088 号明細書、米国特許第 3, 891, 529 号明細書、米国特許第 3, 963, 663 号明細書などに記載されているので、ここではこれらの引用を以って詳細な説明に代える。

5 基体樹脂 (A-1) として特に好ましいのは、前記 (i) に包含される、ポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られる防食性に優れているポリエポキシド樹脂のエポキシ基にカチオン化剤を反応せしめて得られる生成物である。

該ポリエポキシド樹脂は、エポキシ基を 1 分子中に 2 個以上有する低分子量または高分子量の化合物であり、少なくとも 200、好ましくは  
10 400~4,000、さらに好ましくは 800~2,000 の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。そのようなポリエポキシド樹脂としてはそれ自体既知のものを使用することができ、例えば、ポリフェノール化合物をアルカリの存在下にエピクロルヒドリンと反応させることによって製造することができる、ポリフェノール化合物のポリグリシ  
15 ジルエーテルが包含される。ここで使用できるポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-  
20 2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシブチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがある。

げられる。

これらのポリエポキシド樹脂の中で、基体樹脂（A-1）の製造に特に適当なものは、数平均分子量が少なくとも約380、好適には約800～約2000、及びエポキシ当量が190～2000、好適には400～1000のポリフェノール化合物のポリグリシジルエーテルである。このものには、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと部分的に反応させたものも含まれ、さらにε-カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものもよい。ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤との反応生成物（i）は、上記ポリエポキシド樹脂のエポキシ基の殆どもしくはすべてにカチオン化剤を反応することにより得られる。

カチオン化剤としては、例えば、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、ポリアミンなどのアミン化合物を用いることができ、これをそれ自体既知の方法でエポキシ基と反応させて、該ポリエポキシ樹脂中に第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基などのカチオン性基を導入することによりカチオン性基含有樹脂とすることができる。

第1級アミン化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、n-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン等をあげることができ、第2級アミン化合物としては、例えばジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジn-プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等をあげることが

でき、第3級アミン化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリエ  
タノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエ  
タノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N-エチルジエ  
タノールアミン等をあげることができ、ポリアミンとしては、例えばエ  
5 チレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチ  
ルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、  
ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等をあげ  
ることができる。

これらのアミン化合物以外の、アンモニア、ヒドロキシアミン、ヒド  
10 ラジン、ヒドロキシエチルヒドラジン、N-ヒドロキシエチルイミダゾ  
リン等の塩基性化合物をカチオン化剤として用い、それをポリエポキシ  
樹脂のエポキシ基と反応させることにより形成される塩基性基を、酸で  
プロトン化してカチオン性基としてもよい。用い得る酸としては、ギ酸、  
酢酸、グリコール酸、乳酸などの水溶性有機カルボン酸が好ましい。

15 これらのカチオン性基含有樹脂が有する水酸基としては、例えば、上  
記カチオン化剤としてのアルカノールアミンとの反応、ポリエポキシド  
樹脂中に導入されることがあるカプロラク톤の開環物およびポリオール  
との反応などにより導入される第1級水酸基；エポキシ樹脂が本来有  
している第2級水酸基などがあげられる。このうち、アルカノールアミ  
20 ンとの反応により導入される第1級水酸基は、ブロックポリイソシアネ  
ート化合物（架橋剤）との架橋反応性がすぐれているので好ましい。か  
かるアルカノールアミンとしては、上記カチオン化剤として上記で例示  
したものが好ましい。

上記の基体樹脂（A-1）中の水酸基の含有量は、水酸基当量で20

～5,000、特に60～3,000、さらに特に100～1,000 mg KOH/gの範囲内にあることが好ましく、特に、第1級水酸基当量は200～1,000 mg KOH/gの範囲内にあることが好ましい。

- また、カチオン性基の含有量は、該基体樹脂を水中に安定に分散しうる  
5 必要な最低限以上であることが好ましく、KOH(mg/g固形分)(アミン価)換算で、一般に3～200、特に5～150、さらに特に10～80の範囲内にあることが好ましい。

基体樹脂(A-1)は遊離のエポキシ基は原則として含んでいないことが望ましい。

- 10 他方、カチオン電着塗料(A)において架橋剤として使用されるブロックポリイソシアネート化合物(A-2)は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の実質的にすべてを揮発性の活性水素化合物(ブロック剤)で反応し封鎖して、常温では不活性としたものであり、所定温度以上に加熱するとこのブロック剤が解離して元のイソシアネート基が再生して、基体樹脂(A-1)との架橋反応に関与する。  
15

- ポリイソシアネート化合物は1分子中に遊離のイソシアネート基2個以上有する脂肪族系、脂環式系、芳香族系の化合物であり、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、シクロペンタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシ  
20

アネート、ナフタレンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；これらのポリイソシアネート化合物のウレタン化付加物、ビユーレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物等があげられる。

- 5      上記のポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一時的封鎖のために使用されるブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノールなどのフェノール系ブロック剤；メタノール、エタノール、  
10    プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、  
15    メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル、乳酸エチルなどのアルコール系ブロック剤；アセチルアセトン、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチルなどの活性メチレン系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、tert-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン系ブロック剤；アセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド、マレイン酸イミドなど
- 20

- のイミド系ブロック剤；ジフェニルアミン、キシリジン、ジブチルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾールなどのアミン系ブロック剤；イミダゾール、2エチルイミダゾールなどのイミダゾール系ブロック剤；尿素、チオ尿素、エチレン尿素などの尿素系ブロック剤；
- 5 ; N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドンなどのカルバミン酸系ブロック剤；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのイミン系ブロック剤；ホルムアミドオキシム、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系ブロック剤；
- 10 ; 重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなどの亜硫酸系ブロック剤； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤；などがあげられる。

- ブロックポリイソシアネート化合物（A-2）を調製するための、ポリイソシアネート化合物と活性水素化合物（ブロック剤）との反応はそれ自体既知の方法により行うことができ、得られるブロックポリイソシアネート化合物は実質的に遊離のイソシアネート基を含有しないことが望ましい。
- 15

- カチオン電着塗料（A）において、基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）との配合比率は、特に制限されないが、一般には、該両成分の合計固形分重量に基づいて、基体樹脂（A-1）は40～90%、特に50～80%、ブロックポリイソシアネート化合物（A-2）は60～10%、特に50～20%の範囲内にあることが好ましい。
- 20

カチオン電着塗料（A）は、基体樹脂（A-1）中のカチオン性基を

酢酸、ギ酸、乳酸、りん酸などの酸性化合物で中和し、ブロックポリイソシアネート化合物と共に水に分散混合することによって調製することができ、その水分散液のpHは3～9、特に5～7の範囲内が好ましく、樹脂固形分濃度は5～30重量%の範囲内が適している。

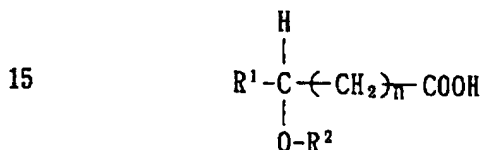
- 5 カチオン電着塗料(A)には、必要に応じて、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、アンチモン、ランタン、タングステン等から選ばれた金属の水酸化物、酸化物、有機酸塩、無機酸塩のような防錆性を有する硬化触媒；体質顔料；着色顔料；防錆顔料；沈降防止剤などを配合することができる。
- 10 さらに、基体樹脂(A-1)とブロックポリイソシアネート化合物(A-2)との架橋反応を促進するために、錫オクトエート、ジブチル錫ジラウレート、マンガン含有化合物、コバルト含有化合物、鉛含有化合物、ジルコニウムオクトエート、ジンクオクトエート、ジブチル錫ービスー
- 15 ーフェニルフェニレン、ジブチル錫-S, S'-ジブチルジチオカーボネート、トリフェニルアンチモンジクロライド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレートメルカプチド、トリエチレンジアミン、ジメチル錫ジクロライドなどの硬化触媒を配合することができる。その配合量は、基体樹脂(A-1)とブロックポリイソシアネート化合物(A-2)との合計100重量部あたり、一般に
- 20 0.1～10重量部、特に0.5～2重量部の範囲内が適している。

特に、本発明において、カチオン電着塗料(A)として、前述の基体樹脂(A-1)およびブロックポリイソシアネート化合物(A-2)に加えて、さらにビスマス含有化合物(A-3)を含有してなる鉛フリーのカチオン電着塗料を使用することが望ましい。これにより、環境衛生

上問題となる鉛化合物を使用することなく、防食性や硬化性に優れた電着塗膜を形成することが可能となる。

カチオン電着塗料（Ａ）に配合しうるビスマス含有化合物としては、ビスマスの酸化物、水酸化物、無機もしくは有機酸との塩などが含まれ、例えば、水酸化ビスマス、三酸化ビスマス、硝酸ビスマス、安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどがあげられ、中でも水酸化ビスマスが好適である。これらのビスマス含有化合物は、基体樹脂（Ａ－１）とブロックポリイソシアネート化合物（Ａ－２）との合計１００重量部あたり、一般に０．１～１０重量部、特に０．１５～７．５重量部、さらに特に０．２～５重量部の範囲内で配合することができる。

また、ビスマス含有化合物（Ａ－３）として、水不溶性ビスマス化合物及び式



式中、 $\text{R}^1$  は水素原子または炭素数１～３のアルキル基を表わし；

$\text{R}^2$  は水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表わし； $n$  は０または１である、

で示される脂肪族カルボン酸を、水性媒体中で、必要により分散剤の存在下で混合分散せしめることにより得られる、脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が非水溶性の形態で均一かつ安定に分散しているビスマスの水分散ペーストを使用することができる。

カチオン電着塗料（Ａ）に配合しうる、上記の非水溶性の脂肪族カル

ボン酸変性ビスマス化合物を含む水分散ペースト（以下、ビスマスの水分散ペースト又は単に水分散ペーストという）は、水不溶性ビスマス化合物および上記式で示される脂肪族カルボン酸を、水性媒体中で分散剤の存在下に混合分散することにより製造することができる。その際、該

5 脂肪族カルボン酸は、非水溶性の脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が主として生成するような割合で使用される。かくして、生成する脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が非水溶性の状態で均一かつ安定に分散しているビスマスの水分散ペーストが得られ、この水分散ペーストを電着塗料に配合することにより、電着塗膜のつきまわり性や仕上り性を

10 何ら損なわせることなく、硬化性、防食性を格段に向上させることができる。

上記ビスマスの水分散液は、それを遠心分離（12000rpmで30分間）にかけて得られる上澄液中に存在する水溶性ビスマス化合物の含有量が、金属ビスマス重量換算で、原料に用いた水不溶性ビスマス化合物の全量の約40%以下、特に約30%以下、さらに特に約20%以下であることが望ましい。

15

このようなビスマスの水分散ペーストの調製に使用される水不溶性ビスマス化合物としては、例えば、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマスなどの20℃における水に対する溶解度が0.001g

20 /100g以下であるビスマス化合物が挙げられ、中でも酸化ビスマスが好適である。

また、前記式で示される脂肪族カルボン酸は、上記水不溶性ビスマス化合物を水性媒体における十分に均一な分散体に変えることを目的として使用されるものであり、具体的には、例えば、ヒドロキシ酢酸、乳酸、

ヒドロキシプロピオン酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、3-メトキシプロピオン酸などの脂肪族アルコキシカルボン酸などが挙げられる。これらのうち、乳酸、特にL-乳酸及びメトキシ酢酸が好適である。これらは単独又は2種以上組合わせて用  
5 いることができる。また、上記脂肪族カルボン酸は他の有機酸、例えば酢酸と併用してもよい。

上記脂肪族カチオン酸の使用量は、得られる脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が非水溶性の状態であり得る範囲内であり、それは使用する脂肪族カルボン酸の種類によって異なり、例えば、L-乳酸では、水  
10 不溶性ビスマス化合物中のビスマス量に対するモル比で通常0.5～1.7、好ましくは0.75～1.3の範囲内、また、メトキシ酢酸では、水不溶性ビスマス化合物中のビスマス量に対するモル比で通常0.25～2.5、好ましくは0.5～1.3の範囲内とすることができる。

上記分散剤としては、カチオン電着塗料の分野においてそれ自体既知  
15 のカチオン型分散用樹脂や界面活性剤などが何らの制限なく使用でき、該カチオン型分散用樹脂としては、後述する電着塗料用基体樹脂として列記するものの中から適宜選択して使用することができる。例えば、3級アミン型、4級アンモニウム塩型、3級スルホニウム塩型などの樹脂が挙げられる。また、界面活性剤としては、例えば、HLBが3～18、  
20 好ましくは5～15の範囲内にあるアセチレングリコール系、ポリエチレングリコール系、多価アルコール系などのノニオン型界面活性剤が挙げられる。

上記分散剤の使用量は、その種類や水不溶性ビスマス化合物の使用量等によって変えることができるが、通常、水不溶性ビスマス化合物10

0重量部に対して1～150重量部、特に10～100重量部の範囲内  
が好適である。

5 以上に述べた水不溶性ビスマス化合物、脂肪族カルボン酸及び分散剤  
を用いるビスマスの水分散ペーストの製造は、カチオン電着塗料におい  
て使用される顔料ペーストの製造と同様に行なうことができ、具体的  
は、例えば、分散剤を含む水に脂肪族カルボン酸と水不溶性ビスマス化  
合物を加え、ボールミル又はサンドミル等の分散混合機中で分散処理す  
ることにより、ビスマスの水分散ペーストを製造することができる。得  
られる水分散ペーストは一般に10～70重量%、好ましくは30～6  
10 0重量%の固形分濃度を有することができる。

さらに、ビスマスの水分散ペーストは、通常のカチオン電着塗料に使用  
される顔料類を加えて顔料ペーストとして調製してもよい。具体的  
は、例えば、顔料分散用樹脂、中和剤及び顔料類を配合し、ボールミル、  
サンドミルなどの分散混合機中で分散処理して顔料ペーストを調製した  
15 後、これに上記ビスマスの水分散ペーストを加えることができる。上記  
顔料分散用樹脂の中和に使用される中和剤としては、例えば、酢酸、ギ  
酸、乳酸などの有機酸を使用することができる。

上記顔料分散用樹脂としては、例えば、従来から既知のものが何ら制  
限なく使用でき、例えば、前記ビスマス分散ペーストの調製に際して使  
20 用されると同様カチオン型分散用樹脂を用いることができる。

上記顔料類としては、通常、電着塗料に使用される顔料であれば特に  
制限なく任意の顔料が使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラッ  
ク、ベンガラなどの着色顔料；クレー、マイカ、バリタ、タルク、炭酸  
カルシウム、シリカなどの体質顔料；リンモリブデン酸アルミニウム、

トリポリリン酸アルミニウムなどの防錆顔料が挙げられる。

ビスマス水分散ペースト又は該水分散ペーストを含む顔料ペーストは、カチオン電着塗料のバインダー樹脂成分等に配合することができる。

- 上記ビスマスの分散ペーストは、一般に、基体樹脂（A-1）とブロックポリイソシアネート化合物（A-2）との合計100重量部あたりビスマス金属含有量が0.1～10重量部、好ましくは0.3～7重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の範囲内となるような割合でカチオン電着塗料に配合することができる。

- 本発明において、カチオン電着塗料（A）塗膜の架橋硬化反応は、上層に位置する中塗り塗料（B）塗膜の架橋硬化反応よりも早く開始することが必要であり、そのためには、例えば、カチオン電着塗料（A）の塗膜の硬化温度を、中塗り塗料（B）の塗膜の硬化温度と比べてより低温に設定することが好ましい。例えば、両塗膜の硬化温度差は5～20℃、特に5～15℃の範囲内にあることが好ましい。カチオン電着塗料（A）の架橋硬化反応の開始が中塗り塗料のそれより遅くなると、一般に、複層塗膜の仕上がり外観（平滑性、ツヤ感など）や両塗膜の層間付着性などを改良することが困難になる。

- カチオン電着塗料（A）塗膜の架橋硬化反応の開始時期は、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック剤、硬化触媒などの種類や配合量などを適宜選択することによって容易に制御することができる。

カチオン電着塗料（A）の塗膜に関し、加熱を開始してから架橋硬化開始時期までの「硬化開始時間」は、その塗装工程において5～15分の間が適している。

カチオン電着塗料（A）の塗装は、例えば、被塗物をカソード、炭素

- 板をアノードとし、浴温20～35℃、電圧100～400V、電流密度0.01～5A、通電時間1～10分で行うことが好ましい。塗装膜厚は、硬化塗膜で約10～約40μm程度とすることができる。被塗物としては、例えば、導電性金属表面を有する基材、特に自動車車体、電気製品などがあげられる。

本発明の方法では、カチオン電着塗料(A)の塗装したのち、その塗膜を硬化させることなく、その塗面に、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有する水性中塗り塗料(B)が塗装される。

水性中塗り塗料(B)：

- 10 水性中塗り塗料(B)は、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有する水性塗料であって、好適には、水酸基などのイソシアネート基と架橋反応しうる官能基を有する基体樹脂(B-1)およびブロックポリイソシアネート化合物(B-2)を含有し、これらを水に混合分散せしめてなる水性塗料である。
- 15 水性中塗り塗料(B)における水酸基などのイソシアネート基と架橋反応しうる官能基を有する基体樹脂(B-1)としては、例えば、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリエステル樹脂やアクリル樹脂が特に好適である。

- 20 水酸基含有ポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとをそれ自体既知の方法でエステル化反応させることによって製造することができ、その数平均分子量は1000～50000、特に2000～20000、水酸基価は20～200mg KOH/g、特に50～150mg KOH/g、酸価は100mg KOH/g以下、特に10～70mg KOH/gの範囲内にあることが好ましい。

多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物などがあげられる。

多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどがあげられる。

水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有重合性単量体およびアクリル系単量体を含有する重合性単量体成分を通常の方法で共重合せしめることによって製造することができ、その数平均分子量は1000~50000、特に2000~20000、水酸基価は20~200mg KOH/g、特に50~150mg KOH/g、酸価は100mg KOH/g以下、特に20~70mg KOH/gの範囲内にあることが好ましい。

水酸基含有重合性単量体は、1分子中に水酸基および重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの炭素数2~20のグリコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物などがあげられる。また、アクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸と炭素数1~22の1価アルコールとのモノエステル化物、例えばメチルアクリレート、メチル

- メタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどがあげられる。

水酸基含有アクリル樹脂の製造にあたり、これらの水酸基含有重合性単量体およびアクリル系単量体以外の、その他の重合性単量体を併用することもできる。

- 10 その他の重合性単量体としては、例えば、メトキシブチルアクリレート、メトキシブチルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートなどの（メタ）アクリル酸の  $C_2 \sim C_{18}$  アルコキシアルキルエステル；N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-tert-ブチルアミノエチルアクリレート、N-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどのアミノ（メタ）アクリル系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸お
- 15
- 20

- よびこれらの無水物やハーフエステル化物などの1分子中にカルボキシル基および重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどがあげられる。

- 5      ブロックポリイソシアネート化合物（B-2）は、基体樹脂（B-1）の架橋剤であって、具体的には、前記のカチオン電着塗料（A）における架橋剤として説明したブロックポリイソシアネート化合物（A-2）として例示したものから選ばれる1種以上を使用することができる。
- 10      水性中塗り塗料（B）において、基体樹脂（B-1）とブロックポリイソシアネート化合物（B-2）との配合比率は、特に制限されないが、該両成分の合計固形分重量に基づいて、基体樹脂（B-1）は40～90%、特に50～80%、ブロックポリイソシアネート化合物（B-2）は60～10%、特に50～20%の範囲内にあることが好ましい。
- 15      水性中塗り塗料（B）は、基体樹脂（B-1）およびブロックポリイソシアネート化合物（B-2）に加えて、さらに、該両成分による架橋反応を促進するため硬化触媒、体質顔料、着色顔料、表面調整剤などを含有することができる。該硬化触媒としては、上記カチオン電着塗料（A）について例示したものから選ばれる1種以上を使用することができ、
- 20      その配合量は、基体樹脂（B-1）とブロックポリイソシアネート化合物（B-2）との合計100重量部あたり、一般に0.1～10重量部、特に0.5～2重量部の範囲内が適している。

本発明において、水性中塗り塗料（B）の塗膜の架橋硬化開始時期は、その下層に位置するカチオン電着塗料（A）の塗膜の架橋硬化開始時期

に比べて遅く、具体的には、カチオン電着塗料（Ａ）の塗膜の架橋硬化反応の開始時期より、０．５～１０分、特に５～１０分遅れて架橋硬化反応が開始することが好ましい。すなわち、水性中塗り塗料（Ｂ）の塗膜の加熱を開始してから架橋硬化開始時期までに要した「硬化開始時間」

5 が、カチオン電着塗料（Ａ）の塗膜の「硬化開始時間」に比べて長いことであり、その差は０．５～１０分、特に５～１０分の間が適している。

水性中塗り塗料（Ｂ）の塗膜の架橋硬化開始時期は、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック剤、硬化触媒などの種類や配合量などを適宜選択することによって容易に制御することができる。水性中塗り塗

10 料（Ｂ）の塗膜の架橋硬化反応の開始時期は、カチオン電着塗料（Ａ）の塗膜の架橋硬化反応の開始時期に比べて遅く、具体的にはその塗装工程において５．５～２０分、特に１０～１５分の間が適している。

水性中塗り塗料（Ｂ）は、基体樹脂（Ｂ－１）およびブロックポリイソシアネート化合物（Ｂ－２）ならびに場合により他の添加物を水中に

15 均一に混合分散せしめることによって得られ、塗装時の固形分濃度は２０～７０重量％の範囲内に調整しておくことが好ましい。

本発明の方法では、カチオン電着塗料（Ａ）を塗装し、硬化させることなく、必要により１２０℃以下の温度で乾燥したのち、該電着塗膜上に水性中塗り塗料（Ｂ）を塗装した後、加熱して両塗膜と一緒に架橋硬

20 化せしめられる。

水性中塗り塗料（Ｂ）の塗装は、静電塗装、エアレススプレー、エアスプレーなどによって行われ、その膜厚は硬化塗膜に基いて、約５～約８０μm、特に約１５～約３５μmの範囲内が適している。また、カチオン電着塗料（Ａ）塗膜および水性中塗り塗料（Ｂ）塗膜の両塗膜を架

橋硬化させるための加熱温度は、該塗膜に含まれるブロックポリイソシアネート化合物の解離温度以上であるが、通常、約130～約180℃が適しており、この温度で10～40分間焼付けを行なうことにより塗膜を硬化させることができる。

- 5      本発明の方法により形成される複層塗膜上には、必要により、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料およびクリヤ塗料などの上塗り塗料を、既知の方法で、例えば、1コート1ベイク方式（1C1B）、2コート1ベイク方式（2C1B）、2コート2ベイク方式（2C2B）、3コート1ベイク方式（3C1B）などにより塗装することができる。

10      実施例

以下、本発明の方法を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。なお、部および％はいずれも重量基準である。

- 15      実施例および比較例におけるカチオン電着塗膜および水性中塗り塗膜の架橋硬化開始時期の測定は、振子式粘弾性測定器（東洋ボールドウィン製、レオバイブロンDDV-OPA型）を用いて行った。

1. 試料の調製

1) ポリエステル樹脂（1）：

- 20      ネオペンチルグリコール756部、トリメチロールプロパン109部、ヘキサヒドロフタル酸370部、アジピン酸292部およびイソフタル酸398部を反応容器に入れ、220℃で6時間反応させた後、無水トリメリット酸45部添加し、170℃で30分反応させて、数平均分子量約8000、酸価20mg KOH/g、水酸基価95mg KOH/gのポリエステル樹脂を得た。

2) アクリル樹脂（1）：

5 スチレン 210 部、*n*-ブチルメタクリレート 294 部、ヒドロキシ  
ブチルアクリレート 253 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 20  
0 部、アクリル酸 30 部を反応容器に入れ、120℃で5時間反応させ  
て、数平均分子量約 20000、酸価 25 mg KOH/g、水酸基価 9  
5 mg KOH/g のアクリル樹脂を得た。

3) カチオン電着塗料 (1) :

10 エポキシ当量 630 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (「エピコー  
ト 1002」商品名、シェル化学社製、) 1260 部をブチルセロソル  
ブ 450 部に溶解し、*p*-ノニルフェノール 132 部および *N*-メチル  
エタノールアミン 105 部を加え、140℃まで昇温させ、同温度で反  
応させて、固形分 77%、アミン価 52 の付加エポキシ樹脂を得た。こ  
の樹脂 130 部にブロックポリイソシアネート化合物 (硬化剤) 30 部  
およびポリプロピレングリコール (数平均分子量 4000) 1.3 部を  
加えた後、酢酸 2.1 部を添加して水溶化し、ついで 20% 酢酸鉛水溶  
15 液 6.5 部を加えてから、脱イオン水を徐々に加えて分散し、固形分 3  
0% のエマルジョンとする。

一方、75% エポキシ系アミン型顔料分散樹脂 4.7 部を 88% 辛酸  
水溶液 0.16 部で中和した後、脱イオン水 22.2 部を加え、さらに  
チタン白顔料 15 部、クレー 7 部、カーボンブラック 0.3 部、塩基性  
20 ケイ酸鉛 3.0 部およびジオクチル錫オキシド 3 部を加え、ボールミル  
分散して固形分 55% の顔料ペーストを作成する。

ついで、前記の固形分 30% エマルジョンとこの固形分 55% の顔料  
ペーストとを混合した後、脱イオン水で希釈して固形分 19% の電着浴  
とした。

上記ブロックポリイソシアネート化合物は、2, 6-トリレンジイソシアネート 174部と水酸基当量 425 のポリカプロラクトンジオール 85部との反応生成物にエチレングリコールの2-エチルヘキシルアルコールモノエーテル（ブロック剤）を反応させることにより製造されたものである。

#### 4) カチオン電着塗料 (2) :

上記カチオン電着塗料 (1) において、20%酢酸鉛水溶液 6.5部を省略し、また顔料ペーストの塩基性ケイ酸鉛 3.0部を水酸化ビスマス 3.0部に代えた以外はすべてカチオン電着塗料 (1) と同様にして調整した。

#### 5) カチオン電着塗料 (3) :

上記カチオン電着塗料 (1) における 20%酢酸鉛水溶液 6.5部および顔料ペーストの塩基性ケイ酸鉛 3.0部をビスマスの分散ペースト 1部（金属ビスマス量として）に代えた以外はすべてカチオン電着塗料 (1) と同様にして調整した。

ここで「ビスマスの分散ペースト」は次のようにして調整されたものである。

容器に、固形分 75% のエポキシ系 3 級アミン型顔料分散用樹脂（アミン価 100）133.3部およびメトキシ酢酸 81.1部を配合し均一になるように攪拌した後、この中に脱イオン水 233.5部を強く攪拌しながら滴下し、さらに酸化ビスマス 111.5部を加えてボールミルで 20 時間混合分散して、固形分 50% のビスマス分散ペーストを得た。

#### 6) 水性中塗り塗料 (1) :

- ポリエステル樹脂（１）１０００部（固形分量として、以下同様）、ジメチルアミノエタノール（注１）４０部、脂肪族系６官能型ブロックポリイソシアネート化合物（注２）４１０部、チタン白顔料（注３）１４００部およびカーボンブラック（注４）２０部を脱イオン水１８００部に混合分散して水性中塗り塗料（１）を得た。

（注１）ジメチルアミノエタノール：日本乳化剤（株）製、商品名、「アミノアルコール 2 M a b s」

- （注２）脂肪族系６官能型ブロックポリイソシアネート化合物：ヘキサメチレンジイソシアネートの３量体のアダクト物をメチルエチルケトオキシムでブロックした。

（注３）チタン白顔料：「テイカＪＲ８０６」（テイカ製、商品名）

（注４）カーボンブラック：「三菱カーボンブラックＭ－１００」（三菱化学（株）製、商品名）

７）水性中塗り塗料（２）：

- ポリエステル樹脂（１）１０００部、ジメチルアミノエタノール（注１）４０部、脂肪族系３官能型ブロックポリイソシアネート化合物（注５）４１０部、チタン白顔料（注３）１４００部およびカーボンブラック（注４）２０部を脱イオン水１８００部に混合分散して水性中塗り塗料（２）を得た。

- （注５）脂肪族系３官能型ブロックポリイソシアネート化合物：ヘキサメチレンジイソシアネートの３量体をメチルエチルケトオキシムでブロックした。

８）水性中塗り塗料（３）：

アクリル樹脂（１）１０００部、ジメチルアミノエタノール（注１）

40部、脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物(注5)

410部、チタン白顔料(注3)1400部およびカーボンブラック(注4)20部を脱イオン水1800部に混合分散して水性中塗り塗料(3)を得た。

5 9) 水性中塗り塗料(4)(比較用) :

ポリエステル樹脂(2)1000部、ジメチルアミノエタノール(注1)40部、脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物(注6)410部、チタン白顔料(注3)1400部およびカーボンブラック(注4)20部を脱イオン水1800部に混合分散して水性中塗り塗料(2)を得た。

(注6) 脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物: ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体をマロン酸エチルでブロックした。

10 10) 水性中塗り塗料(5)(比較用) :

15 ポリエステル樹脂(1)1000部、ジメチルアミノエタノール(注1)40部、メラミン樹脂(注7)300部、チタン白顔料(注3)1400部およびカーボンブラック(注4)20部を脱イオン水1800部に混合分散して水性中塗り塗料(5)を得た。

(注7) メラミン樹脂: 「サイメル303」(三井サイアナミド(株)製、商品名、メタノール変性メラミン樹脂)

20 2. 実施例1~5および比較例1~2

カチオン電着塗料(1)~(3)の電着浴にりん酸亜鉛処理したダル鋼板をカソードとして浸漬し、30℃、200Vで3分間電着し(膜厚は硬化塗膜で25μm)、100℃で10分乾燥してから、水性中塗り

塗料(1)～(5)をエアスプレーでそれぞれ塗装し(膜厚は硬化塗膜で30～35 $\mu$ m)、ついで170℃で30分加熱して両塗膜を架橋硬化した。

かくして得られた複層塗膜の性能試験を行った。試験結果は表1のとおりである。

表 1

|            | 実施例 |     |     |     |     | 比較例 |     |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|            | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 1   | 2   |
| カチオン電着塗料   | (1) | (1) | (1) | (2) | (3) | (1) | (1) |
| 架橋硬化開始時間：分 | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |
| 中塗り塗料      | (1) | (2) | (3) | (1) | (1) | (4) | (5) |
| 架橋硬化開始時間：分 | 12  | 13  | 11  | 12  | 12  | 8   | 9   |
| 光 沢        | 92  | 95  | 90  | 92  | 93  | 63  | 68  |
| 鮮映性        | 82  | 86  | 81  | 82  | 84  | 48  | 52  |
| 耐チップング性    | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | △   | ×   |
| 耐衝撃性       | 50< | 50< | 50< | 50< | 50< | 40  | 30  |
| 耐湿性        | 外観  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
|            | 付着性 | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |

試験方法は下記のとおりである。

光沢：60度鏡面反射率。

鮮映性：写像性測定器（IMAGE CLARITY METER、スガ試験機（株）製）で測定した結果である。表中の数字はICM値であり、0～100の範囲の値をとる。数値の大きい方が鮮映性（写像性）が良く、ICM値が80以上であれば鮮映性が極めて良好であることを示す。

耐チップング性：Q-G-Rグラベロメーター（Qパネル（株）製）を用いて、直径15～20mmの碎石100gをエア圧約4Kg/c

m<sup>2</sup>で、-20℃において塗面への吹き付け角度90度で吹き付けた。

- その後の塗面状態を目視で評価した。○は中塗り塗面に衝撃キズはわず  
か認められるが電着塗膜の剥離は全くない、△は中塗り塗面に衝撃キズ  
がやや多く認められ、しかも電着塗膜の剥離もわずかある、×は中塗り  
5 塗面に衝撃キズが多く認められ、しかも電着塗膜の剥離もかなりある、  
ことを示す。

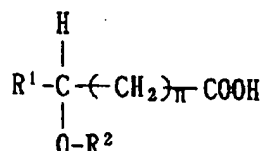
耐衝撃性：デュボン式衝撃試験機を使用し、撃芯1/2インチで、塗  
面を上側にして加重500gの重りを落下させ、塗膜にワレが生じない  
落下距離（高さcm）を測定した。

- 10 耐湿性：50℃、湿度95%の条件で、試験板を72時間放置したあ  
との塗膜の外観および付着性を調べた。外観の評価：○は全く異常なし、  
△はフクレやハガレが少し認められ、×はフクレやハガレが少多く認め  
られる、ことを示す。付着性はゴバン目（大きさ1mm×1mmのゴバ  
ン目、100個）テープ剥離テストで行い、90個以上ゴバン目塗膜が  
15 残存している場合を○とする。

## 請 求 の 範 囲

1. ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有するカチオン電着塗料を塗装し、形成される電着塗膜を硬化させることなく、該電着塗膜上にブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有する水性中塗り塗料を塗装して中塗り塗膜を形成し、ついで加熱して両塗膜を一緒に硬化させて複層塗膜を形成する方法であって、該電着塗膜の架橋硬化反応が該中塗り塗膜の架橋硬化反応より早く開始するように調整してなることを特徴とする複層塗膜形成法。
2. カチオン電着塗料の塗膜の硬化温度が中塗り塗料の塗膜の硬化温度よりも低く設定されている請求の範囲第1項記載の複層塗膜形成法。
3. カチオン電着塗料の塗膜の硬化温度と中塗り塗料の塗膜の硬化温度との間の温度差が5～20℃の範囲内にある請求の範囲第1項記載の複層塗膜形成法。
4. カチオン電着塗料の塗膜の硬化温度と中塗り塗料の塗膜の硬化温度との間の温度差が5～15℃の範囲内にある請求の範囲第1項記載の複層塗膜形成法。
5. カチオン電着塗料の塗膜の硬化開始時間が5～15分の間である請求の範囲第1項記載の複層塗膜形成法。
6. カチオン電着塗料がビスマス含有化合物をさらに含んでなる鉛フリーのカチオン電着塗料である請求の範囲第1項記載の複層塗膜形成法。
7. ビスマス含有化合物が水酸化ビスマス、三酸化ビスマス、硝酸ビスマス、安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマスおよびケイ酸ビスマスから選ばれる請求の範囲第6項記載の複層塗膜形成法。

8. ビスマス含有化合物が、水不溶性ビスマス化合物および下記一般式



式中、 $\text{R}^1$  は水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を表わし、  
 $\text{R}^2$  は水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基を表わし、 $n$  は 0  
 又は 1 である、

で示される脂肪族カルボン酸を、水性媒体中で分散剤の存在下に混合分散してなる水分散ペーストであって、その中に脂肪族カルボン酸変性ビスマス化合物が非水溶性の状態で存在する水分散ペーストである請求の範囲第 6 項記載の複層塗膜形成法。

9. カチオン電着塗料の塗膜の硬化開始時間と中塗り塗料の塗膜の硬化開始時間との間の差が 0.5～10 分である複層塗膜形成法。

10. 加熱硬化を約 130～約 180℃の温度で行なう請求の範囲第 1 項記載の複層塗膜形成法。

11. 中塗り塗料の塗膜上にさらに上塗り塗料を塗装する請求の範囲第 1 項記載の複層塗膜形成法。

12. 請求の範囲第 1 項記載の方法で複層塗膜が形成された物品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04099

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl <sup>6</sup> B05D1/36, B05D7/24  |  |  |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl <sup>6</sup> B05D1/36, B05D7/24  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998   |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X   | JP, 6-228796, A (Herberts GmbH.),<br>16 August, 1994 (16. 08. 94)  | 1-5, 9-12  |
| Y   | & US, 5389406, A & EP, 595186, A<br>& CA, 2108744, A   | 6-8  |
| Y   | JP, 7-163936, A (Herberts GmbH.),<br>27 June, 1995 (27. 06. 95)<br>& US, 5507928, A & EP, 646420, A<br>& CA, 2132174, A  | 6-8  |
| A   | JP, 60-251973, A (Nippon Paint Co., Ltd.),<br>12 December, 1985 (12. 12. 85) (Family: none)  | 1-12   |
| A   | JP, 64-73099, A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>17 March, 1989 (17. 03. 89) (Family: none)  | 1-12   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>7 December, 1998 (07. 12. 98)  |  | Date of mailing of the international search report<br>15 December, 1998 (15. 12. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office  |  | Authorized officer   |
| Facsimile No.   |  | Telephone No.  |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04099

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>8</sup> B 05 D 1/36, B 05 D 7/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>8</sup> B 05 D 1/36, B 05 D 7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1998

日本国実用新案登録公報 1996-1998

日本国登録実用新案公報 1994-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|----------------|---|------------------|
| X              | J P, 6-228796, A (ヘルパーツ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 16. 8月. 1994 (16. 08. 94) & US, 5389406, A&EP, 595186, A&CA, 2108744, A | 1-5, 9-12        |
| Y              |   | 6-8              |
| Y              | J P, 7-163936, A (ヘルパーツ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 27. 6月. 1995 (27. 06. 95) & US, 5507928, A&EP, 646420, A&CA, 2132174, A | 6-8              |
| A              | J P, 60-251973, A (日本ペイント株式会社) 12. 12月. 1985 (12. 12. 85) (ファミリーなし)   | 1-12             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 12. 98

国際調査報告の発送日

15.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

印

4 F

9181

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) 関連すると認められる文献 |   |                  |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                   | J P, 64-73099, A (日産自動車株式会社) 17. 3月.<br>1989 (17. 03. 89) (ファミリーなし) | 1-12             |